

PCT/JP03/12647

02.10.03

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 24 OCT 03

WIPO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 3 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 9 0 7 3 1  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 9 0 7 3 1]

出 願 人  
Applicant(s): ソニー株式会社

BEST AVAILABLE COPY

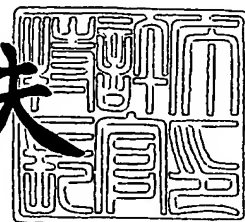
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 2 8 2 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 0290506304

【提出日】 平成14年10月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11C 11/16

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
                                内

    【氏名】 角野 宏治

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
                                内

    【氏名】 阿多 誠文

【特許出願人】

    【識別番号】 000002185

    【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100098785

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 019482

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 メモリ素子およびメモリ装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電子がスピン偏極した状態を保持する保持部と、  
中空の筒状分子の少なくとも一部からなり、スピン偏極した電子を伝導させる  
スピン伝導層とを備え、  
スピン偏極した電子の注入によって、前記保持部に電子のスピン偏極した状態  
として情報が書き込まれる  
ことを特徴とするメモリ素子。

【請求項 2】 スピン偏極した電子の注入によって、少なくとも一方の磁化  
方向変化が誘起される第 1 および第 2 の強磁性層と、  
前記第 1 および第 2 の強磁性層の積層方向を軸方向として配置される中空の筒  
状分子の少なくとも一部からなり、前記第 1 の強磁性層と第 2 の強磁性層の間に  
設けられてその磁氣的相互作用を遮断すると共にスピン偏極した電子を伝導させ  
るスピン伝導層と  
を備えたことを特徴とするメモリ素子。

【請求項 3】 前記筒状分子は、軸方向における中央部が前記スピン伝導層  
として機能すると共に、一方の端部に第 1 の強磁性層を、他方の端部に第 2 の強  
磁性層をそれぞれ内包している  
ことを特徴とする請求項 2 記載のメモリ素子。

【請求項 4】 前記筒状分子の 1 分子が、素子の一構成単位となっている  
ことを特徴とする請求項 2 記載のメモリ素子。

【請求項 5】 前記筒状分子からなるスピン伝導層は、その軸方向の長さが  
動作温度における自身のスピンコヒーレンス長よりも短い  
ことを特徴とする請求項 2 記載のメモリ素子。

【請求項 6】 前記筒状分子からなるスピン伝導層は、中空部分に他の分子  
または原子を内包している  
ことを特徴とする請求項 2 記載のメモリ素子。

【請求項 7】 前記中空部分に内包される分子または原子の動作温度におけ

るスピニコヒーレンス長は、前記スピン伝導層における筒状分子の軸方向の長さよりも長い

ことを特徴とする請求項 6 記載のメモリ素子。

【請求項 8】 前記筒状分子はカーボンナノチューブである

ことを特徴とする請求項 2 記載のメモリ素子。

【請求項 9】 メモリ素子が複数配列されてなるメモリ装置であって、

前記メモリ素子は、電子がスピン偏極した状態を保持する保持部と、中空の筒状分子の少なくとも一部からなり、スピン偏極した電子を伝導させるスピン伝導層とを備え、スピン偏極した電子の注入により、前記保持部に電子のスピン偏極した状態として情報が書き込まれ、及び／又は前記保持部から前記情報が読み出されるように構成されている

ことを特徴とするメモリ装置。

【請求項 10】 メモリ素子が複数配列されてなるメモリ装置であって、

前記メモリ素子は、スピン偏極した電子の注入によって、少なくとも一方の磁化方向変化が誘起される第 1 および第 2 の強磁性層と、前記第 1 および第 2 の強磁性層の積層方向を軸方向として配置される中空の筒状分子の少なくとも一部からなり、前記第 1 の強磁性層と第 2 の強磁性層の間に設けられてその磁氣的相互作用を遮断すると共にスピン偏極した電子を伝導させるスピン伝導層とを備えている

ことを特徴とするメモリ装置。

【請求項 11】 前記メモリ素子は、前記筒状分子の軸方向を揃えて配列することによって集積化されている

ことを特徴とする請求項 10 記載の磁性メモリ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スピン偏極注入を利用してデータの書き込みを行うメモリ素子、および、それを用いた不揮発性のメモリ装置に関する。

【0002】

**【従来の技術】**

高速ネットワーク社会の到来を迎え、急速に普及しつつある携帯電話やラップトップコンピュータ等のモバイルメディアにおいて、特に不揮発性メモリの開発が要求されてきている。不揮発性メモリは、常に電力が供給されずともデータ保持が可能であるため、これを用いた機器では、電源投入直後から動作させることができ、また消費電力を低減することができる。

**【0003】**

近年注目されている磁気ランダム・アクセス・メモリ(Magnetic Random Access Memory; MRAM)は、SRAM (Static RAM) の高速性、DRAM (Dynamic RAM) の高密度、低コスト性、およびフラッシュメモリの不揮発性を兼ね備えており、将来のデファクト・スタンダードとして有望視されている。MRAMは、磁気効果を用いたメモリであり、巨大磁気抵抗効果を利用するスピン・バルブ型のものや、スピン依存型トンネル効果を利用するものが知られている。これらのMRAMでは、目的とするメモリセルに対応する配線にスイッチング電流を流し、発生した磁界により、そのセル内の記録層の磁化状態を変更してビット情報の書き込みが行われる。情報の読み出しは、セルの磁化状態を、磁気効果を利用して検出することによって行われる。このように、MRAMは固体メモリであるため、磁気ヘッドを用いて機械的に書き込み・読み出しを行う磁性記録媒体のように破損のおそれがなく、書き込み・読み出しの繰り返しに強いという特徴も有している。

**【0004】**

ただし、その実用化には、メモリの高密度化に伴って生じた課題が残されていた。書き込みに必要な磁界強度は、記録層の幅つまりセルサイズに反比例する。よって、メモリセルを微細化すると、消費電力は極めて大きくなる。また、隣接セル間の近接漏れ磁界により、クロストークが生じるおそれもある。例えば、幅  $0.2\ \mu\text{m}$  のメモリセルに対しては、書き込み時の電流は数mAにもなる。また、セル間が  $0.1\ \mu\text{m}$  程度まで狭まったメモリでは、対象セルに磁場を誘起させると、隣接セルにその80%の強さの磁場が及ぶことになる。

**【0005】**

こうした課題を克服する技術として、記録層への偏極スピン注入法という新規な書き込み手法によるMRAMが提案されている（特開平11-120758号公報参照）。この場合、メモリ素子は図3のように構成されている。すなわち、磁化方向が常に固定される強磁性層（固定層）111と、ビット情報に応じて磁化方向を変化させる強磁性層（自由層）112とが、常磁性層113により隔てられている。なお、常磁性金属層114, 115は、強磁性層111, 112に積層方向に電流を流すための電極層である。偏極スピン注入法では、強磁性層111, 112に対し、積層方向にスピン偏極電流を流すことで偏極した電子を注入し、スピン角運動量を伝える。これにより、強磁性層112では、相互作用を受けて磁気モーメントが反転する。この機構はスピン変換と呼ばれる。こうしたスピン電流の注入により磁化を切り換える書き込み方式では、外部磁場を印加する必要がないので、メモリセル間の干渉がなく、電力消費を抑えることができる。

#### 【0006】

また、偏極スピン注入法の他の特徴としては、書き込み時間がスピン伝導速度にのみ依存することから、応答速度の向上を図ることが可能である。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この技術においても実用化に向けての問題があった。強磁性層111, 112の間に配置される常磁性層113は、磁気的スペーサとしての役割に加え、電子の偏極スピンを緩和させずに伝導させるスピン伝導層としての側面を持つ。したがって、常磁性層113は、スピンコヒーレンス長の長い材料であって、強磁性層111, 112に対してスピン散乱が極めて小さい材料である必要がある。そうした（強磁性材料／常磁性材料）の組み合わせは極めて限定されるため、常磁性層113には、スピン伝導層としてより好適な材料が求められていた。

#### 【0008】

一方、こうしたMRAM技術の研究開発とは別に、カーボンナノチューブの物性研究や機能材料としての応用開発が進められてきている。カーボンナノチュー

ブは、ナノスケールで秩序だった1次元構造（筒状構造）をもつ炭素材料であり、容易にバンドル（束）と呼ばれる凝集体を形成する。

#### 【0009】

特許第2546114号公報には、カーボンナノチューブの中心にある中空の穴に種々の異物質を内包させる技術が開示されており、磁性体を内包させたカーボンナノチューブについては、（1）チューブ内径（5～10 nm）が通常の磁性体の磁区の大きさよりも小さいことから、単磁区微粒子と考えられること、（2）チューブの長軸を垂直に並べれば、その異方性から極めて高密度の垂直磁気記録媒体ができると考えられることが記載されている。ただし、上記公報には、カーボンナノチューブのメモリへの応用については全く記述されてはいない。ごく最近になってトランジスタへの応用などが発表されてきたものの、これまでメモリ応用に関しては具体的な進展が見られないままであった。その理由として、従来よりもセルサイズが格段に小さくなるため、外部磁界をどのようにしてセルごとに印加するかという問題などの点で、従来どおりの構造を踏襲したのでは実現が難しいことが考えられる。つまり、単にナノチューブ内に素子を詰め込んだだけでは、実用的なMRAMにはなり得ないのである。

#### 【0010】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高密度・高集積化を容易に可能とするスピン注入型のメモリ素子およびメモリ装置を提供することにある。

#### 【0011】

本発明のメモリ素子は、電子がスピン偏極した状態を保持する保持部と、中空の筒状分子の少なくとも一部からなり、スピン偏極した電子を伝導させるスピン伝導層とを備え、スピン偏極した電子の注入によって、保持部に電子のスピン偏極した状態として情報が書き込まれるものである。具体的には、スピン偏極した電子の注入によって、少なくとも一方の磁化方向変化が誘起される第1および第2の強磁性層と、第1および第2の強磁性層の積層方向を軸方向として配置される中空の筒状分子の少なくとも一部からなり、第1の強磁性層と第2の強磁性層の間に設けられてその磁氣的相互作用を遮断すると共にスピン偏極した電子を伝

導させるスピン伝導層とを備えたものである。また、本発明のメモリ装置は、本発明のメモリ素子が複数配列されてなるものである。

#### 【0012】

本発明のメモリ素子は、スピン注入型のランダム・アクセス・メモリの構成単位であるメモリ素子である。本発明のメモリ装置は、このメモリ素子で構成されるメモリ本体を含む装置である。第1の強磁性層と第2の強磁性層の間には、スピン伝導層として機能する中空の筒状分子の軸方向に電流が流れることによって、スピン偏極した電子が伝導される。このスピン伝導層では、筒状分子またはその中空部に内包された物質のスピンコヒーレンス長に応じ、電子がスピン緩和されずに伝導され、その角運動量が第1の強磁性層および第2の強磁性層に与えられる。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

#### 【0014】

図1は、本発明の一実施の形態に係るメモリ素子の構成を示している。この磁気メモリ素子MM1は、偏極スピン電子の注入により磁化反転を引き起こすことで書き込みを行う「スピン注入型」である。その基本構造は、2つの強磁性層、すなわち磁化配向が一定方向に固定されている固定層1と、偏極スピン電子の流入によって磁化配向が変化する自由層2との間に、スピン伝導層3が設けられたものである。

#### 【0015】

これら各層は、1分子のカーボンナノチューブ10の内部に層をなして形成されている。すなわち、カーボンナノチューブ10は、その軸方向における中央部をスピン伝導層3とし、その両端部に固定層1、自由層2を内包してメモリの1構成単位となっている。また、固定層1、自由層2には、それぞれ電極層4A、4Bが付設されている。個々の磁気メモリ素子MM1は、電極層4A、4Bを介して配線層5A、5Bに接続されている。

#### 【0016】



スピン伝導層 3 は、中空のカーボンナノチューブ 10 の一部からなる。スピン伝導層 3 は、固定層 1 と自由層 2 の間の磁氣的相互作用を遮断するために非磁性体で構成される。また、固定層 1、自由層 2 の間で偏極スピン電子を伝導させるために、そのスピニコヒーレンス長が少なくとも自身の層厚よりも長くなければならない。カーボンナノチューブは、そのバリステック伝導を示唆する数々の報告があり、近年では、そのスピニコヒーレンス長が 200 nm 以上であることも実験的に確認されている (K. Tsukagoshi, B.W. Alphenaar and H. Ago "Spin coherent transport in a ferromagnetically contacted carbon nanotube" Nature 401, 572-574 (1999))。これに対し、ここでのスピン伝導層 3 の厚み (カーボンナノチューブの長さ) は、実用的な範囲として、概ね 0.5 nm ~ 5  $\mu$ m である。よって、このスピン伝導層 3 は、上記 2 つの条件を同時に満足するようになっている。

#### 【0017】

このように、本実施の形態においては、カーボンナノチューブ 10 は、一部が (1) スピン伝導層 3 として利用されると同時に、(2) 素子全体の外郭を構成するものとなっている。

#### 【0018】

カーボンナノチューブ 10 を素子の外郭とすることの最も大きな効果は、その  $\pi$  電子雲による磁気遮蔽効果によって内部に近接磁界の影響が及ぶのを防ぐことができることである。本実施の形態の磁気メモリ素子 MM1 は電流駆動型であるという特徴を有しているが、その大きさ (セルサイズ) がナノオーダーとなると、読み出し電流により発生する漏れ磁場が隣接セルの磁化を乱す可能性がある。しかしながら、カーボンナノチューブ 10 が素子内部の磁性層を覆い、外部からの磁氣的擾乱を遮断するために、固定層 1、自由層 2 の磁化配向は常に安定して保たれる。これにより、磁気メモリ素子 MM1 は、微小サイズであって、かつ、実際に集積し、駆動することが可能な素子となっている。

#### 【0019】

さらに、カーボンナノチューブ 10 の内径は極めて小さく、1 ~ 10 nm 程度である。すなわち、このような微細な素子を、従来の半導体加工技術によらずに

形成できる。同時に、このサイズが通常の磁性体の磁区の大きさよりもかなり小さいことから、カーボンナノチューブ10の内部で磁性体は単磁区構造となっていると考えられる。よって、磁化に対して磁区の移動を伴わないことから、磁性体の保持力が大きくなることが期待される。

#### 【0020】

固定層1および自由層2に用いられる強磁性材料には、例えば、Fe, Coの単体、およびそれらの2元合金、NiFe合金、MnFeCo, FeCoNi等がある。このうち、電子の高い偏極率を得るのに有効な強磁性体は、Fe含有率の高いFeCo合金である。3d強磁性体の遍歴d電子は、等方的な自由電子状の波数ベクトルをもつので、結晶配向をさほど考慮せずに済む。固定層1はNi, Co等を含む硬磁性体から、自由層2は純鉄、パーマロイ(Ni<sub>79</sub>Fe<sub>21</sub>)等の軟磁性体から選ぶとよい。また、最近になって高い保持力をもつことが知られるようになったコバルト・ニッケルを含む酸化鉄主成分のスピネル型フェリ磁性微粒子(結晶粒径 $\phi \sim 30\text{nm}$ , 保磁力 $H_cJ \sim 6\text{kOe}$ )や、FeO<sub>2</sub>微粒子(焼成温度1023K、結晶粒径 $\phi \sim 5\text{nm}$ ,  $H_cJ \sim 1\text{kOe}$ )などの金属ナノ微粒子材料も用いることができる。

#### 【0021】

固定層1には、その磁化配向を一定に保つために、ギルバート減衰係数が自由層2よりも極めて大きな材料を用いたり、組成や層厚(自由層2より厚くする)を調整して自由層2より大きな一軸磁気異方性を付与したりするとよい。あるいは、固定層1に反強磁性層を接触させ、磁化をピン止めするようにしてもよい。なお、反強磁性層が金属である場合には、電極層4Aとしての機能も併せ持つことになる。そのような反強磁性金属材料として、FeMn, IrMn, NiMnおよびRhMn等が挙げられる。

#### 【0022】

一方、自由層2には、熱や磁界の影響で磁化方向(メモリ状態)がゆらぐのを防ぐため、組成、厚みや断面積(カーボンナノチューブ10の径)等を最適化して異方性磁界 $H_u > 1000\text{e}$ の一軸磁気異方性を付与するとよい。なお、自由層2の磁化方向は、面内の2つの方向で変化するようにしてもよく、面内方向と

面に垂直方向とで変化するようにしてもよい。後者の場合、十分な垂直磁気異方性を得るために、自由層 2 の厚さを 5 原子層以下、およそ 1 nm とするのが好ましい。

#### 【0023】

なお、電極層 4 A, 4 B は、導電性を有する常磁性金属であればどのようなものであってもよい。その厚みや形状も特に限定されない。ところで、この磁気メモリ素子 MM1 は、カーボンナノチューブのさやに内包された格好となっており、通常のメモリ素子に比べて寸法は小さく、断面より厚みの比率が高い。そのため、電極層 4 A, 4 B および配線層 5 A, 5 B は、従来の半導体加工技術を用いて形成するようにしてもよいが、例えばカーボンナノチューブなどの分子ワイヤで構成するようにしてもよい。

#### 【0024】

この磁気メモリ素子 MM1 は、後述するように書き込みと読み出しが共に電流を流すことにより行われるため、書き込み用と読み出し用の配線が共用でき、配線層 5 A, 5 B の 2 本で済む。このように配線構造が簡単であることも利点の一つである。

#### 【0025】

また、磁気メモリ素子 MM1 は、カーボンナノチューブ 10 を素子の外郭とするため、集積化においても特徴がある。通常、カーボンナノチューブは、容易にバンドルと呼ばれる凝集体を形成する。この磁気メモリ素子 MM1 は、外郭をカーボンナノチューブ 10 で構成されているため、凝集により容易に集積化される。例えば、図 2 に示したように、マトリクス状に配列させると、この規則的な配置が分散力（カーボンナノチューブ 10 を凝集させる力）によって保たれ、集積化された磁気メモリ素子 MM1 によって磁気メモリ装置のメモリ本体が構成される。これにより、1 つのカーボンナノチューブを単位メモリセルとした、高密度で信頼性の高いメモリ装置を作製することができる。

#### 【0026】

このような磁気メモリ素子 MM1 とその磁気メモリ装置は、例えば、配向カーボンナノチューブ生成法（Jeong et al :Chem.Mater., Vol14, No.4, pp1859-1862

(2002)) を用いて、配向したカーボンナノチューブを生成し、チューブの中空部に磁性金属を詰め、端部にて電気接合させることで製造することができる。この方法の具体的説明は、実施例として後述する。

#### 【0027】

次に、その動作方法を説明する。この磁気メモリ素子MM1においては、固定層1に対する自由層2の磁化方向が平行磁化整合である状態と、反平行磁化整合である状態を、「0」，「1」などの2値データに対応させることで情報を記録するようになっている。データの書き込みは、層面に垂直方向（CPP：Current Perpendicular to Plane）に流すパルス電流によって自由層2の磁化方向を反転させることで行われる。例えば、固定層1に対する自由層2の磁化を、平行磁化整合から反平行磁化整合へと変化させる場合、固定層1から自由層2に向かって電流密度パルスを通して、スピン偏極した電子を、自由層2から固定層1の向きに注入する。このときの電流の大きさは、自由層2に磁化反転が起きる臨界電流密度値よりも大きくなければならない。このパルス印加中に自由層2の磁化の向きが反転し、自由層2と固定層1が平行磁化整合した状態が、反平行磁化整合状態へと変化する。

#### 【0028】

反対に、反平行磁化整合状態から平行磁化整合へと変化させる場合には、反対向きに電流を流せばよい。すなわち、自由層2から固定層1に向かって電流を流し、スピン偏極した電子を固定層1から自由層2の向きに注入する。

#### 【0029】

ここでは、スピン伝導層3はカーボンナノチューブからなるために、偏極電子はスピン緩和されることなく層内を伝導する。よって、固定層1，自由層2にはスピン角運動量を保った状態で電子が注入され、効率よく書き込みを行うことができる。

#### 【0030】

データの読み出し、つまり上記の2つの磁化状態の識別は、例えば層面に垂直方向の巨大磁気抵抗効果（CPP-GMR：Giant Magneto-Resistive）を用いて行うことができる。また、これ以外に磁気カー効果を用いる方法などがある。

**【0031】**

このように本実施の形態のスピントランスポーズ型磁気メモリ素子MM1では、1分子のカーボンナノチューブ10の両端それぞれに2つの強磁性層、固定層1、自由層2が充填され、中央の中空部分それ自体がスピントランスポーズ層3となっている。そのため、スピントランスポーズ層3は、カーボンナノチューブの良好なスピントランスポーズ係数をもち、偏極電子がスピントランスポーズ緩和されることなく固定層1、自由層2に注入される。よって、効率よく書き込みを行うことができ、低消費電力駆動が可能となる。

**【0032】**

また、メモリ素子の本体部が、カーボンナノチューブ10のさやの内部に収められた構成となっているので、従来の微細加工技術によらずにナノサイズの素子が実現される。よって、この磁気メモリ素子MM1を用いて非常に高密度のメモリ装置を得ることができる。この場合、固定層1、自由層2は単磁区構造となると考えられ、安定した磁化配向を保つことができる。また、カーボンナノチューブ10の $\pi$ 電子雲が固定層1、自由層2を覆い、外部からの磁氣的擾乱を遮断することによっても、磁化配向は常に安定して保たれる。さらに、カーボンナノチューブ10は一次元形状をしており、チューブとチューブの間には分散力が働くため、軸方向に配向して凝集する。よって、磁気メモリ素子MM1は、安定的かつ容易に高配向させることができ、高集積化した磁気メモリ装置を得ることができる。

**【0033】****【実施例】**

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

**【0034】****(実施例1)**

まず、高純度アルミニウムシート(99.999%)をアセトンで脱脂し、エタノール溶液で洗浄した。これを過塩素酸とエタノールの混合液中で電解研磨した。続いて、15℃、0.3Mのシュウ酸中で12時間、40Vの電圧で陽極酸化させた。これにより、細孔のある陽極酸化アルミナ基板が得られた。この細孔は、ナノオーダーの規則ポーラス構造として自己組織化され、長距離にわたって規則的配

列をとるものである。実際に得られた細孔は、アルミナ基板を貫通し（すなわち細孔は両端が開口した状態）、径が 80 nm, 密度が  $1.0 \times 10^{10}$  pores/cm<sup>2</sup> であった。

#### 【0035】

次に、このアルミナ基板を  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶液中に沈殿させ、18 V の交流電圧を 1 分間加えた。これにより、基板の細孔の底部に、Co 触媒を電気化学的に沈殿させた。表面の Co 粒子は、基板を  $\text{H}_2$  10%, Ar 90% の混合ガスに 500℃ で 1 時間さらすことにより還元しておいた。なお、この Co 触媒は、カーボンナノチューブ生成用の触媒であると同時に、磁気メモリ素子の磁性層（固定層）となる。

#### 【0036】

次に、 $\text{C}_2\text{H}_2$  10%,  $\text{H}_2$  2.0% を Ar キャリアガスに含有させて供給し、基板の細孔内に、熱分解法によりカーボンナノチューブを成長させた。

#### 【0037】

余分に成長したカーボンナノチューブは、基板ごとアセトン溶液中で 40 kHz の超音波処理を行うことにより裁断した。これにより、長さが一様に揃った、軸方向に配向したナノチューブが得られた。

#### 【0038】

次に、鉄イオン及び還元剤として次亜リン酸塩を含んだ酸浴槽にカーボンナノチューブを基板ごと浸し、無電解メッキ法を用いて、金属色が表れるまで純鉄をカーボンナノチューブ内に詰めていった。これにより、個々のカーボンナノチューブが、スピン注入型磁気メモリ素子の基本構造をもったことになる。すなわち、固定層として硬磁性体である Co 層、スピン伝導層 3 として中空のナノチューブ、自由層として Fe 層が形成されている。

#### 【0039】

この磁性体内包ナノチューブの両端に、電極および引出し用配線として、より径の細いナノチューブをアトムマニピュレーション法により接合させた。

#### 【0040】

さらに、このナノチューブをアルミナ基板ごと、 $\text{SiO}_2$  からなる絶縁性基板

の上に載置し、0.1MのNaOHに70℃で3時間浸すことにより、アルミナ基板を分解除去した。このとき、磁性体内包ナノチューブ、および電極や配線となるチューブの束構造が、絶縁性基板の上に残存した。

#### 【0041】

次いで、引出し配線に、信号配線をボンディングし、これを2次元格子状配線としてアドレスをとった。最後に、絶縁性基板をCuヒートシンクに固着させ、磁気メモリ装置を完成した。

#### 【0042】

また、作製した磁気メモリ装置の特性を測定した。結果を以下に示す。

##### <演算された値>

偏極効率	:	~50%
自由層に対する面内有効異方性磁場	:	$H_u = +2K_u/M_s \sim 100 \text{ Oe}$
スピン数密度	:	$\sim 5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^2$
ギルバート減衰係数	:	0.01
臨界値 $J_t$	:	$\sim 8 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$
電気抵抗	:	16 mΩ
ノイズ電圧 (10Hz BW, 77k)	:	0.2 nV

##### <測定値>

実験によるスイッチング電流密度	:	$\sim 1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$
スイッチング時間 $\theta$ (0~ $\pi$ )	:	$\sim 0.05 \mu\text{sec}$
読み取り中のピーク消費電力	:	$\sim 0.1 \text{ pW}$
読み取り電流密度	:	$\sim 3 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$
読み取り電流パルス	:	$\sim 6.4 \mu\text{A}, 1\text{Hz}$
CPP-GMR 4% $\Delta R/R$	:	$\sim (800 \mu\Omega / 16 \text{ m}\Omega)$
平均読み取り電圧	:	$\sim 5 \text{ nV}$
磁気記録密度	:	$\sim 6.5 \text{ Gbit/inch}^2$

#### 【0043】

測定された記録密度は、陽極酸化アルミナ基板の細孔径を制御し、ナノチューブ径すなわち磁気メモリ素子径を最適化することによって向上させることが可能

である。電界研磨されたアルミニウム基板に対する Ar、Ga 等のイオンスパッタリングといった方法によって細孔成長の開始点を制御してやると、細孔径を数 10～数 100 nm の範囲で制御することが可能である。

#### 【0044】

##### (実施例 2)

強磁性金属を包含したカーボンナノチューブは、アーク放電法等による合成時に用いる黒鉛電極に、強磁性金属を含有させることによって得ることができる。本実施例では、このようにして得られるカーボンナノチューブから磁気メモリ装置を組み立てた。

#### 【0045】

まず、グラファイト粉末に、Ni、Y、パーマロイ (NiFe 合金) 粉末を各重量比で 4%、1%、4% 加えた混合物を作製し、さらにカーボンピッチを加えて、真空中 900℃ で 6 時間焼成した。これをカソード電極として、He 雰囲気中、200 Torr の圧力下において、接触アーク法によるアーク放電を行った。

#### 【0046】

得られた炭素すすを磁場中で分散させることにより、磁性体内包ナノチューブを選択的に取り出した。Ni はカーボンナノチューブ生成の触媒として働くため、ほぼすべてのチューブの一端に内包されている。そこで、他端にパーマロイの詰まったチューブを選択的に取り出す必要がある。次に、得られた磁性ナノチューブのうち、一端に強磁性 Ni が、他端にパーマロイが内包されたチューブのみを走査型電子顕微鏡で視認しながら集めた。

#### 【0047】

こうして集められたカーボンナノチューブの 1 つ 1 つは、スピン注入型磁気メモリ素子としての基本構造を有している。すなわち、固定層として硬磁性体である Ni 層が、スピン伝導層として中空のナノチューブ、自由層としてパーマロイ層が形成されている。これらのカーボンナノチューブは、ファン・デル・ワールス力で約 0.3 nm の間隔をおいて互いに凝集する。

#### 【0048】

この磁性体内包ナノチューブの両端に、電極および引出し用配線として、より



径の細いナノチューブをアトムマニピュレーション法により接合させた。以下は、実施例 1 と同様にして磁気メモリ装置を完成した。

#### 【0049】

なお、本発明は、上記実施の形態および実施例に限定されず種々の変形実施が可能である。例えば、上記実施の形態では、カーボンナノチューブ 10 のスピン伝導層 3 の部分は中空のまま用いることにしたが、同じくスピントコヒーレンス長の長い導電性の常磁性材料を内包させてもよい。その候補としては、フラーレンなどの炭素材料、Ag, Au などの反強磁性でない 3d 金属、4d 金属が挙げられる。

#### 【0050】

また、上記実施の形態では、主要部がカーボンナノチューブ 10 の内に形成される磁気メモリ素子について説明したが、カーボンナノチューブ 10 をそのほかの筒状分子、例えばボロンナイトライド (BN) チューブや、ペプチドナノチューブ等に代えても構わない。その場合、スピン伝導層 3 に相当する部分に、上記のような炭素材料や金属を充填させ、特性の改善を図るようにしてもよい。

#### 【0051】

さらに、上記実施の形態では、カーボンナノチューブ 10 が固定層 1, 自由層 2 を内包するようにしたが、さらにボンディング性をよくするために電極層 4A, 4B の一部を内包させてもよい。本発明の磁気メモリ素子は、少なくとも固定層、自由層の間に設けられるスピン伝導層がカーボンナノチューブに代表される筒状分子で構成されていればよく、その他の素子構成要素を内包させるか否かは任意である。ただし、前述のように、導電性の筒状分子には磁気遮蔽効果が期待できるので、必要に応じて内包する構造をとることが好ましい。

#### 【0052】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、請求項 1 ないし請求項 8 のいずれかに記載のメモリ素子によれば、スピン伝導層が中空の筒状分子の少なくとも一部からなるようにしたので、スピン伝導層における偏極電子のスピン緩和が筒状分子のスピンコヒーレンスまたはその中空部に内包される物質のスピンコヒーレンスに応じて防止さ

れ、書き込み時の電流消費を抑えることができる。

#### 【0053】

特に、請求項3に記載のメモリ素子によれば、筒状分子は、軸方向における中央部がスピン伝導層として機能すると共に、一方の端部に第1の強磁性層を、他方の端部に第2の強磁性層をそれぞれ内包するようにしたので、素子本体が筒状分子の中空部に収められた構成となる。したがって、ナノサイズの筒状分子を選択することにより、従来の微細加工技術によらずにナノサイズのスピン注入型メモリ素子を実現することができる。すなわち、微小であるにもかかわらず、簡便な製造方法で、寸法がよく制御された素子を得ることができる。その場合の第1および第2の強磁性層は、筒状分子の径の大きさから単磁区構造をとると考えられ、また、筒状分子に内包されることで外部からの磁氣的擾乱が遮断されるために、磁化配向を常に安定して保つことができる。なお、磁気遮蔽効果のおかげで、微小なサイズであっても現実に集積化が可能となる。

#### 【0054】

また、請求項8に記載のメモリ素子によれば、筒状分子をカーボンナノチューブとするようにしたので、スピン伝導層では、カーボンナノチューブの良好なスピニコヒーレンスにより、スピンをほとんど緩和させずに偏極電子が伝導し、第1の強磁性層または第2の強磁性層へ注入される。よって、ナノサイズで、書き込み効率のよいスピン注入型メモリ素子を実現することができる。

#### 【0055】

また、請求項9または請求項11に記載のメモリ装置によれば、本発明のメモリ素子が複数配列されたものとしたので、効率よく書き込みを行うことができ、低消費電力駆動が可能となる。また、個々のメモリ素子が少なくとも一部に筒状分子を用いて構成されており、従来の薄膜作製技術によって2次元的に形成される素子とは異なり円柱状の立体的な構造をとることから、垂直方向に配向させて集積することができる。さらに、このメモリ素子はスピン注入型であり、他の磁気メモリと比較して近接磁場の影響がほとんどないため、メモリセルのピッチをより狭くすることができる。したがって、高密度集積化が可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

**【図 1】**

本発明の一実施の形態に係る磁気メモリ素子の構成を示す図である。

**【図 2】**

図 1 に示した磁気メモリ素子を集積してなるメモリ装置の概略構成図である。

**【図 3】**

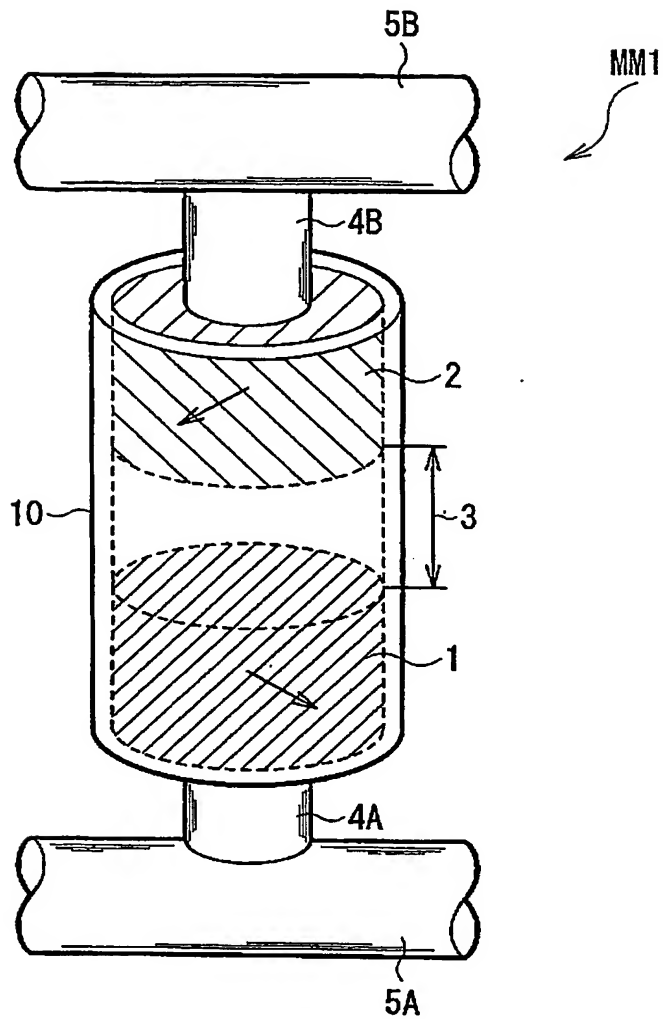
従来のスピン注入型磁気メモリ素子の構成図である。

**【符号の説明】**

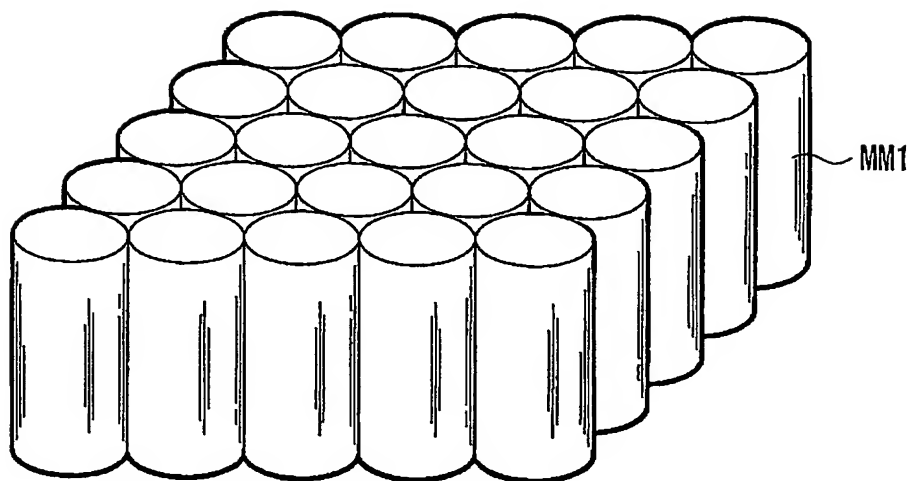
MM 1 …磁気メモリ素子、1 …固定層、2 …自由層、3 …スピン伝導層、4 A  
, 4 B …電極層、5 A, 5 B …配線層、1 0 …カーボンナノチューブ。

【書類名】 図面

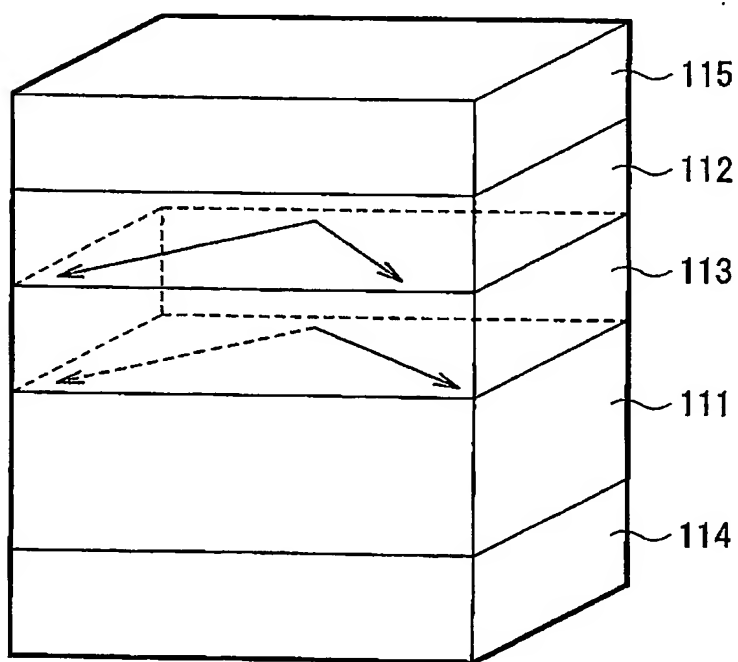
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高密度・高集積化を容易に可能とするスピン注入型のメモリ素子およびメモリ装置を提供する。

【解決手段】 磁気メモリ素子MM1は、偏極スピン電子の注入により磁化反転を引き起して書き込みを行う「スピン注入型」磁気メモリ素子である。カーボンナノチューブ10を1構成単位とし、その軸方向における中央部をスピン伝導層3とし、両端部に、磁化配向が一定方向に固定された固定層1、偏極スピン電子の流入によって磁化配向が変化する自由層2がそれぞれ内包されている。

【選択図】 図1

特願 2002-290731

出願人履歴情報

識別番号

[000002185]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名

ソニー株式会社